

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/78888 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 3/10, (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, CN, JP, KR, C08L 21/00, E04B 1/66 SG, US.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05388 (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 2000 (13.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch Veröffentlicht: — Mit internationalem Recherchenbericht.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch — Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- (30) Angaben zur Priorität: 199 28 169.6 19. Juni 1999 (19.06.1999) DE
- (71) Anmelder und  
(72) Erfinder: MANG, Thomas [DE/DE]; Saalangerstrasse 40, D-82377 Penzberg (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-SWELLING SEALANTS

(54) Bezeichnung: WASSERQUELENDE DICHTUNGSMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a water-swelling, single-component humidity-hardening sealant comprising a matrix and a particle-shaped water-absorbing material included therein consisting of a combination of: A) polysaccharide(s) or inorganic water-swelling clays or polysaccharide-clay mixtures and B) a highly water absorbing synthetic polymer selected from the group consisting of polymers based on (meth)acrylate, poly(meth)acrylic acid and the salts thereof, polyacrylamide, polyalcohols or copolymers of the above-mentioned synthetic polymers and/or highly absorbing grafted starches or grafted cellulose. The invention is characterized in that the matrix consists of or contains oligomers and/or polymers forming elastomers under the influence of humidity and the cross-linking agents therefor. When the pasty, single-component sealant is used and applied, it hardens under the effect of air humidity and forms a water-swelling elastomer that provides reliable sealing in the construction of buildings and in civil and underground engineering, tunnels and waterways.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine wasserquellende, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Dichtungsmasse mit einer Matrix und einem darin eingelagerten teilchenförmigen, wasseraufnehmenden Material aus einer Kombination von: A) Polysaccharid(en) oder anorganischen wasserquellfähigen Tonen oder Mischungen der Polysaccharide mit den Tonen und B) einem für Wasser hochsugaktiven synthetischen Polymer, ausgewählt aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren und/oder hochsugaktiver gepropfter Stärke oder gepropfter Cellulose. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern hierfür besteht oder diese enthält. Bei der Verwendung und Einsatz der pastösen, einkomponentigen Dichtungsmasse härtet diese unter Einwirkung von Luftfeuchte aus und bildet ein in Wasser quellfähiges Elastomer, welches eine sichere Abdichtung von Bauwerken im Hoch- und Tiefbau, in Tunnels und Kanälen ermöglicht.

WO 00/78888 A1

## WASSERQUELENDE DICHTUNGSMASSEN

### Technisches Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einkomponentige feuchtigkeitshärtende Dichtungsmassen mit verbesserter Lagerstabilität, die an der Luft durch Feuchtigkeit aushärten und mit Wasser quellbare elastomere Dichtungsmaterialien ergeben.

Erfindungsgemäße einkomponentige Dichtungsmassen, die in pastöser Form auf Bauteile aufgetragen werden können und dann innerhalb von Stunden aushärten, können im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau eingesetzt werden, besonders zur Fugenabdichtung und zum Ausgleich von Dimensionsänderungen von Bauteilen. Die Dichtungsmassen enthalten eine Matrix aus Bindematerialien wie z. B. unvernetzten Siliconölen, Polysulfiden und/oder Polyurethanvorpolymeren, die mit einem feuchtigkeitshärtendem Vernetzer vermischt werden, sowie eine Kombination von stark wasseraufnehmenden Materialien wie Polysacchariden, wasserquellbaren Tönen wie z. B. Bentoniten und stark hydrophilen synthetischen Polymeren, die als sogenannte Superabsorber bekannt sind.

### Stand der Technik

Wasserquellende Dichtungsmassen sind seit langem bekannt.

In der PCT/EP99/00075 wird ein bei Kontakt mit Wasser quellbares Dichtungsmaterial, besonders zur Fugenabdichtung oder zum Ausgleich von Dimensionsänderungen im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau oder in anderen technischen Bereichen beschrieben. Dabei wird als wasserquellendes Material eine Mischung aus wasserabsorbierendem Polymer und Kautschuk beschrieben. Als stark wasserabsorbierende Polymere sind genannt: Polysaccharide wie Stärke sowie stark hydrophile Polymere auf Basis vernetzter Polyacrylsäuresalze und Reaktionsprodukte von Stärke und Polyacrylsäure, die als sogenannte Superabsorber bekannt sind. Es handelt sich hierbei sowie bei den meisten bisher patentierten Quellmaterialien um vorgeformte Dichtungen, die nicht mehr fließfähig und somit nicht mehr verstreichbar sind.

In der EP 0189484B1 der FA. ADEKA, Tokyo, ist eine wasserquellbare, feuchtigkeitshärtende, einkomponentige Dichtungszusammensetzung auf Polyurethanbasis

beschrieben. Hierbei werden mit Füllmitteln versetzte, nicht wasserquellbare Polyurethanvorpolymeren mit wasserquellbaren Polyurethanvorpolymeren vermischt. Hervorgehoben wird die gute Lagerstabilität von 6 Monaten in Stickstoffatmosphäre. Das Material härtet innerhalb von 1,5 Tagen aus. Diese Dichtungszusammensetzung ist jedoch von den Einsatzstoffen her sehr aufwendig und teuer. Ferner sind die mechanischen Festigkeiten gegenüber z. B. vorgeformten wasserquellbaren Dichtungen beschränkt (2,8 MPa bei 1750% Dehnung) sowie Ökotoxizitäten festzustellen.

Bekannt ist ferner eine zweikomponentige Quellfugenpaste (DUROSEAL) auf Acrylatbasis, welche als Paste verstreichbar ist und innerhalb einer halben Stunde zu einer wasserquellbaren Dichtungsmasse mit Quellraten von ca. 100 % aushärtet (Firmenprospekt „DUROSEAL Quellfugenpaste, das Quellband aus der Tube“, BBZ GmbH, Willich). Das ausgehärtete Material zeichnet sich neben der guten Quellfähigkeit durch eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit sowie eine hervorragende Haftung auf trockenen und feuchten Untergründen aus. Allerdings stellt der durch das Mischen der zwei Komponenten notwendige zusätzliche Arbeitsaufwand einen erheblichen Nachteil bei der Anwendung dar.

Aus der JP02064160A ist eine wasserquellende Dichtungsmasse auf Siliconbasis, welche hochsugaktive Polymere auf Basis von Carboxylaten enthält, bekannt. Hierbei werden Mischungen von 100 Gew. Tle. Polyorganosiloxanen mit Hydroxylendgruppen, 0,1 – 20 Gew. Tle. einer Siliconverbindung mit zwei oder mehr Aminoxygruppen und 2 – 200 Gew. Tle. eines stark wasserabsorbierenden, Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen haltigen Reagens (Vernetzer) eingesetzt.

Die bekannten Dichtungsmassen haben jedoch Nachteile. Bei den meisten der bisher patentierten Wasserquellmaterialien wie z. B. den in der PCT/EP99/00075 beschriebenen handelt es sich um vorgeformte Dichtungen, die nicht mehr fließfähig und somit nicht mehr verstreichbar sind und deshalb für vielerlei Anwendungen nicht in Frage kommen. Bei pastösen Dichtungsmassen, die aus Stabilitätsgründen als zweikomponentige Materialien vertrieben werden wie z. B. der DUROSEAL-Quellfugenpaste (BBZ GmbH, Willich), stellt der durch das Mischen der zwei Komponenten notwendige zusätzliche Arbeitsaufwand einen erheblichen Nachteil bei der Anwendung dar.

Einkomponentige pastöse Dichtungsmassen auf Polyurethanbasis wie z. B. ADEKA ULTRA SEAL P-201 (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha (ADEKA), Tokyo), erfordern speziell hierfür herzustellende Ausgangssubstanzen, weshalb diese Dichtungsmassen von den Einsatzstoffen her aufwendig und teuer sind. Ferner sind die mechanischen Festigkeiten gegenüber z. B. vorgeformten wasserquellbaren Dichtungen beschränkt (2,5 MPa bei 1750% Dehnung). Auch sind Ökotoxizitäten auszumachen.

Ferner ist keine pastöse Dichtungsmasse, die innerhalb 2 Tagen zu einem wasserquellfähigen Dichtungsmaterial aushärtet und die sämtliche Anforderungen wie Einkomponentigkeit, hohe Wasserquellbarkeit bis 400 % in 10 Tagen, verschieden einstellbare Wasserquellfähigkeiten, hohe mechanische Festigkeit und Belastbarkeit, gute Klebewirkung für z. B. Betonteile, geringste Eluatneigung (< 5 %) sowie geringste Ökotoxizität erfüllt, bekannt.

#### Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine mit Wasser quellbare Dichtungsmasse bereit zu stellen, welche als einkomponentige Paste verarbeitet wird und durch Feuchtigkeit aushärtet zu einem mit Wasser quellbaren elastomeren Dichtungsmaterial mit hohen Quellraten und verbesserter Lagerstabilität. Ferner soll die Dichtungsmasse in der ausgehärteten Form eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit sowie sehr gute Klebeeigenschaften für Betonteile aufweisen. Weiterhin sollen eine schnelle Aushärtezeit und sehr gute Abdichteigenschaften erreicht werden. Die Wasserquellung soll auch nach zwischenzeitlicher Trocknung reversibel bleiben. Durch die Wasserquellung soll bei zwischen Bauteilen eingebrachtem Dichtungsmaterial ein Quelldruck entstehen, der eine sichere Abdichtung garantiert. Bei Lagerung des ausgehärteten elastomeren Dichtungsmaterials in Wasser sollen möglichst wenig Bestandteile ausgeschwemmt werden, die möglichst wenig toxisch sind, was eine geringe Ökotoxizität gewährleisten soll. Nicht zuletzt soll die Dichtungsmasse im Gegensatz zu den oben beschriebenen Materialien aus im Handel erhältlichen Komponenten durch einfaches Mischen herstellbar sein, was Kostenvorteile und Liefersicherheit bringt.

### Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe wird gelöst durch eine wasserquellende, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Dichtungsmasse mit einer Matrix und einem darin eingelagerten, teilchenförmigen, wasseraufnehmenden Material aus einer Kombination von (A) Polysaccharid(en), insbesondere ausgewählt aus Cellulose, Cellulosederivaten, Stärke, Stärkederivaten, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Caragenaan, Pustulan, Callose, Laminarin, Gularonsäure, Pullulan, Lichenin oder Mischungen derselben, oder anorganischen wasserquellfähigen Tonen, wie z. B. Bentonit oder derivatisierten Bentoniten oder Mischungen der Polysaccharide mit den Tonen, und (B) einem für Wasser hochsaugaktiven synthetischen Polymer, ausgewählt insbesondere aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren und/oder hochsaugaktive gepfropfte Stärke oder gepfropfter Cellulose.

Die Dichtungsmasse der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern hierfür besteht oder diese enthält. Die für die Matrix vor allem infrage kommenden Materialien sind solche, die von den üblichen feuchtigkeitshärtenden Dichtungsmassen her bekannt sind, wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 4. Auflage, im Band 14, Seite 260 – 265 beschrieben sind. Daraus werden z. B. einkomponentige Pasten, z. B. Silikonpasten aus Silikonölen und Vernetzern, hergestellt, die nicht in Wasser quellbar sind und zu Abdichtzwecken z. B. in Bädern verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse ist somit aufgebaut aus den folgenden funktionellen Komponenten:

- I) einer Matrix aus unter Feuchtigkeit Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren. Darunter fallen insbesondere: Silikonöle, derivatisierte Silikonöle, modifizierte Silikonöle auf Basis von Polyethern mit Hydroxyl- oder Alkoxygruppen-haltigen Silan-Endgruppen, Polyorganosiloxane mit Hydroxylendgruppen, Polysulfide und/oder Polyurethanvorpolymeren.
- II) einem Vernetzungsmittel für die genannten Oligomeren und Polymeren.

Darunter fallen bei Verwendung von Silikonölen, derivatisierten Silikonölen, modifizierten Siliconölen auf Basis von Polyethern mit Hydroxyl- oder Alkoxygruppen-haltigen Silan-Endgruppen und/oder Polyorganosiloxanen mit Hydroxylendgruppen als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere als Vernetzer vorzugsweise die für feuchtigkeitshärtende einkomponentige Siliconpasten üblichen Vernetzer auf Triacetat- oder Trioximbasis, welche im Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von Essigsäure- bzw. Oximen zu einer Vulkanisation und damit Aushärtung der pastösen Dichtungsmassen führen. Beispiele hierfür sind Methyltriacetoxysilan, Vinyl-tri-diethyloximinosilan  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3$  sowie z. B. die in der europäischen Patentschrift Nr. 0208963A3 beschriebenen Oximinosilane. Weitere Vernetzer sind Tetrabutyl titanate. Es können sämtliche für die feuchtigkeitsaushärtende Vulkanisation von Siliconpasten infrage kommenden Vernetzer eingesetzt werden. Auf extra zugesetzte Vernetzer kann verzichtet werden, wenn die Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren selbst unter Feuchteeinfluß zur Vernetzung führende Gruppen tragen. Dieser Fall liegt z. B. vor bei Polysiloxanen, deren Moleküle an den Kettenenden Diaminosilangruppen enthalten und die als feuchtigkeitshärtende Oligomere und/oder Polymere eingesetzt werden, wie dies im Lexikon Werkstofftechnik, VDI-Verlag Düsseldorf, Hrsg. H. Gräfen, 1993, Seite 938, beschrieben ist.

Bei Verwendung von Polysulfiden als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere fallen darunter insbesondere die für einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polysulfid-Dichtungsmassen üblichen Vernetzer insbesondere auf Basis von Oxidationsmitteln, ausgewählt aus Calciumperoxid, Bleidioxid, Mangandioxid, Zinkperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Chinondioxim, anorganischen Chromaten und/oder basischen Aktivatoren, ausgewählt aus Bariumoxid, wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 4. Auflage, 1981, im Band 14, Seite 261 beschrieben sind.

Bei Verwendung von Polyurethanvorpolymeren als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere werden als Vernetzer verwendet vorzugsweise die für einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Dichtungsmassen üblichen Vernetzer auf Basis tri- oder höherfunktioneller Isocyanate und/oder tri- oder höherfunktioneller Polyole. Die Vernetzer können selbst auch Polyurethanvorpolymeren sein, z. B. auf Basis von Polyether-Polyurethan-Vorpolymeren, wie dies in der französischen Patentschrift Nr. 76 06922 oder in der europäischen Patentschrift Nr. 0189484B1 beschrieben ist.

Es können auch verschiedene der beschriebenen Materialien und Vernetzersysteme kombiniert werden, wie z. B. Polyurethanvorpolymeren mit Silan-Endgruppen, beschrieben in der europäischen Patentschrift Nr. 0070475B1.

III) einem in die Matrix eingelagerten teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material aus einer Kombination von

A) Polysaccharid(en), ausgewählt aus insbesondere Cellulose, Stärke, Stärkederivaten, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Caragenaan, Pustulan, Callose, Laminarin, Guhuronsäure, Pullulan, Lichenin oder Mischungen derselben, oder anorganischen wasserquellfähigen Tonen, wie z. B. Bentonit oder derivatisierten Bentoniten oder Mischungen der Polysaccharide mit den Tonen, und

und

B) einem für Wasser hochsaugaktiven synthetischen Polymer, ausgewählt insbesondere aus Polymeren auf insbesondere (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren und/oder hochsaugaktive gepfropfte Stärke oder gepfropfter Cellulose.

Die Dichtungsmassen enthalten, bezogen auf auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, Polymeren und Vernetzern vorzugsweise 5 Gew.Tl. bis 700 Gew.Tl. Polysaccharid(e) und/oder quellfähige anorganische Tone bzw. Derivate davon (A) und 1 Gew. Tl. bis 150 Gew. Tl. für Wasser hochsaugaktives synthetisches Polymer (B).

Vorzugsweise enthält die Dichtungsmasse als Matrix Silikone. Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen enthalten, bezogen auf auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, Polymeren und Vernetzern, vorzugsweise 1 – 100 Gew. Tl. Vernetzer, bei Dichtungsmassen auf Silikonbasis die für feuchtigkeitshärtende Silikonpasten üblichen Vernetzer.

Eine Lagerstabilität von mehr als einem halben Jahr wird bei den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen durch Verwendung von größeren, ausreichenden Mengen an Vernetzern gewährleistet, z. B. mit 37,5 Gew. Tl. Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen), bezogen auf 100 Gew. Tl. Siliconöl (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen). Bei zu geringen

Mengen an Vernetzer bewirkt die vorhandene und bei der Herstellung eingeschleppte Feuchte eine vorzeitige Aushärtung der pastösen Dichtungsmassen. Es werden die für feuchtigkeitshärtende einkomponentige Siliconpasten üblichen Vernetzer insbesondere auf Triacetat oder Trioximbasis eingesetzt, welche im Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von Essigsäure- bzw. Oximen zu einer Vulkanisation der Pasten führen. Beispiele sind Methyltriacetoxysilan, Vinyl-tri-diethyloximinosilan sowie z. B. die in der europäischen Patentschrift Nr. 0208963A3 beschriebenen Oximinosilane. Es können sämtliche für die feuchtigkeitsaushärtende Vulkanisation von Siliconpasten infrage kommenden Vernetzer eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen enthalten vorzugsweise, bezogen auf auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, Polymeren und Vernetzern. 1 - 100 Gew. Tl. aktive Füllstoffe wie hochdispergierte Silikate (pyrogene Kieselsäure, z. B. der Marke Aerosil der Degussa AG), was dem unter Feuchteeinfluß ausgehärteten elastomeren Dichtungsmaterial eine hohe Festigkeit verleiht.

Alternativ können als Matrix für die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen lösemittelhaltige Polyacrylate verwendet werden, die nach Auftrag trocknen und die als einkomponentige Dichtungsmassen Anwendung finden, wie sie in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 4. Auflage, 1981, im Band 14, Seite 263, beschrieben sind

Die erfindungsgemäßen, einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Dichtungsmassen weisen, wenn sie zwei Tage an der Luft ausgehärtet wurden, in Wasser Quellraten von 5 Vol.%– 600 Vol.%, vorzugsweise von 50 Vol.% bis 300 Vol.% innerhalb 10 Tagen in Wasser 10°dt. Härte auf.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann als Paste zum Abdichten von Bauwerken im Hoch-, Tief- und Tunnelbau im industriellen Bauwesen, aber auch bei weiteren Anwendungsfällen, die wasserquellende Dichtungen erfordern, verwendet werden. Dabei kann durch die pastöse Konsistenz der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse im Gegensatz zu vorgeformten Dichtungen wie Quellbändern das Abdichtmaterial den räumlichen Gegebenheiten optimal angepaßt werden. Durch die anschließend durch die vorhandene Luftfeuchte verursachte Aushärtung der Paste entsteht ein elastomeres Dichtungsmaterial mit hoher Festigkeit, welches den Ansprüchen am Bau genügt.



Durch die pastöse Verarbeitung wird bei porösen Betonteilen eine oft erwünschte, sehr gute Klebwirkung erzielt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Herstellen von einkomponentigen feuchtigkeithärtenden Dichtungsmassen in pastöser Konsistenz mit einer Matrix aus unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern und darin eingelagertem teilchenförmigem, wasseraufnehmendem Material, welche nach Aushärtung an der Luft feste, mit Wasser quellbare elastomere Dichtungsmaterialien ergeben, durch Mischen der Bestandteile in einem gegen Luftfeuchte isolierten Mischer oder Knetter. Die pastöse Mischung kann zur Anwendung in einer Plastikkartusche luftdicht verpackt werden.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann zusätzlich noch ein oder mehrere für Dichtungsmassen übliche Zusätze enthalten, insbesondere Weichmacher, Gleitmittel, Haftvermittler, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Verzögerer, Katalysatoren, Trocknungsmittel, Fungizide, Farbstoffe, Füllstoffe, Vernetzungsbeschleuniger, Aktivatoren, Verzögerer, Treibmittel u. s. w..

Als Füllstoffe können neben hochdispergierten Silikaten wie gefällter und/oder pyrogener Kieselsäure insbesondere Silikate, Sand, Mineralmehl wie Quarz, Talkum, Glimmer, Kreide, Kaolin, Leichtspat, Kalk, Dolomit, Basalt, Kieselgur, Baryt, Feldspat, Ruße, polymere Hohlkugelpigmente, Holzmehl, Gummimehlstaub verwendet werden.

Die Volumenquellung bei Einwirkung von Wasser auf das 2 Tage an der Luft ausgehärtete, dann elastomere Dichtungsmaterial als Prüfkörper wird wie folgend ausgeführt:

Ein runder Prüfkörper mit einer Länge von ca 5 cm und einem Gesamtvolumen von 5 – 10 ccm wird in 200 ml Wasser pH 7 und 10°dt. Härte in einem 250 ml Polypropylenbecher so gelegt, daß er vollständig mit Wasser bedeckt ist und bei 20°C quellen gelassen. Dann wird der Prüfkörper in bestimmten Zeitabständen dem Quellwasser entnommen, anhaftendes Wasser mit einem Filterpapier entfernt und innerhalb 1 Minute in einem teilweise mit Wasser aufgefüllten Meßzylinder die Volumenzunahme beim Eintauchen des Prüfkörpers gemessen (z. B. wird ein Prüfkörper mit 10 ccm Volumen in einen 100 ml Meßzylinder, in welchen 50

ml Wasser gefüllt wurden, eingetaucht). Anschließend wird der Prüfkörper erneut zur weiteren Quellung in das Wasser von 10°dt. Härte gelegt.

Volumenquellung ist dann die relative prozentuale Volumenzunahme nach

$$\frac{\text{Volumen nach Quellung} - \text{Volumen vor Quellung}}{\text{Volumen vor Quellung}}$$

Das Volumen vor der Quellung kann bei eindeutiger Geometrie berechnet werden oder aber ebenfalls durch die Volumenzunahme bei Eintauchen in Wasser bestimmt werden, wobei der Eintauchvorgang und das Ablesen innerhalb 20 Sekunden beendet sind.

Die erfindungsgemäßen, einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Dichtungsmassen weisen, wenn sie zwei Tage an der Luft zu elastomeren Dichtungsmaterialien ausgehärtet wurden, in Wasser Quellraten von 5 Vol.%– 600 Vol.%, vorzugsweise von 50 Vol.% bis 500 Vol.% innerhalb 3 - 7 Tagen in Wasser von 10°dt. Härte bei einer Temperatur von 20°C auf.

Die unter Feuchteinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, Poylmeren und Vernetzer, die in unvulkanisierter Form als Mischung mit den beschriebenen Bestandteilen gefertigt und in Kartuschen luftdicht verpackt werden können und beim Einsatz am Bau unter Luftfeuchtigkeit zu elastomeren Dichtungsmaterialien aushärten, werden ausgewählt aus Silikonölen, derivatisierten Silikonölen, modifizierten Siliconölen auf Basis von Polyethern mit Hydroxyl- oder Alkoxygruppen-haltigen Silan-Endgruppen, Polyorganosiloxanen mit Hydroxylendgruppen, Siliconvernetzern, Polysulfiden mit Polysulfidvernetzern und/oder Polyurethanvorpolymeren.

Die ausgewählten sehr hydrophilen Polysaccharide nehmen bei Wasserkontakt Wasser auf und sorgen für Wassertransport in das ausgehärtete elastomere Dichtungsmaterial und wirken auch quellend.

Nicht in Wasser lösliche, jedoch wasserquellende Cellulose, insbesondere mikrokristalline oder amorphe Cellulose zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen haben üblicherweise mittlere Teilchengrößen zwischen 30 µm und 200 µm, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 µm und 800 µm.

Stärke/Stärkederivate können verschiedener Herkunft sein, beispielsweise Stärke von Reis, Mais, Weizen, Kartoffeln und Leguminosen. Es können auch die entsprechenden Mehle mit cellulosischen Pflanzenbestandteilen verwendet werden. Bevorzugt sind kaltquellende Stärken.

Zur Verstärkung der Wasseraufnahme und besonders der damit einhergehenden Volumenzunahme wird in den Dichtungsmassen ein stark wasserquellendes synthetisches Polymer, z. B. in Form von stark wasserquellendem Granulat oder Pulver, mitverwendet. Als besonders geeignet haben sich lineare Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molmassen von 5 000 bis 70 000 und quervernetzte Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molmassen von 1 00 000 bis 5 000 000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3 000 und 100 000, vorzugsweise 3 000 bis 70 000 und ganz besonders bevorzugt 5 000 bis 50 000 beträgt.

Als gut geeignet haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren.

Insbesondere bevorzugt sind auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten (wie sie in DE-A-43 00 772 beschrieben sind) oder solche aus (Meth)acrylsäure, 2-Alkylallylsulfonsäure und Zuckerderivaten (wie in DE-A-42 21 381 beschrieben) oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und Monomeren mit Sulfonsäuregruppen (beschrieben in DE-A-19 516 957).

Diese synthetischen Polymeren, die auch als „Superabsorber“ bekannt sind, können als vernetzte Polymere ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser unter Bildung von Hydrogelen aufnehmen und binden und so auch bei kleineren Beimengungen zu einer starken Volumenzunahme der elastomeren Dichtungsmaterialien infolge Wasserquellung führen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Superabsorber können beispielsweise bis zu 600 g Wasser pro Gramm Superabsorber binden, teilweise sogar bis zu 900 g Wasser/g Superabsorber. Besonders bevorzugt sind Superabsorber, die innerhalb von 50 Sekunden 75 g bis 200 g Wasser pro Gramm Superabsorber aufnehmen können.

Vorzugsweise weisen die für Wasser hochsaugaktiven Polymeren eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 µm bis 800 µm auf. Als besonders geeignet haben sich Superabsorber erwiesen, deren mittlere Korngrößenverteilung die folgende ist:

59,1 Gew.% im Bereich 160-100 µm, 37,7 Gew.% im Bereich 100-50 µm, 2,3 Gew.% <50 (Cabloc C96 der Fa. HÜLS AG).

Weiterhin können zur Verstärkung der Wasserquellung wasserquellfähige anorganische Tone wie Bentonite und derivatisierte Bentonite zugesetzt werden. Bentonite im Sinne der vorliegenden Erfindung sind verunreinigte Tone, die durch Verwitterung vulkanischer Tuffe entstanden sind. Aufgrund ihres hohen Gehalts an Montmorillonit besitzen Bentonite wertvolle Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Ionenaustauschvermögen und Thixotropie. Bekanntermaßen kann die Quellfähigkeit von Rohbentoniten durch Austausch der Erdalkalimetall- gegen Alkalimetallionen modifiziert werden, die spezifische Oberfläche durch Behandeln mit organischen Säuren und die Organophilie durch Umsetzen von Alkalimetallbentoniten mit quartären Ammoniumverbindungen erhöht werden.

Die bei Einwirkung von Wasser quellenden Dichtungsmassen enthalten, bezogen auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern (Elastomerkomponente) 5 Gew.Tl. bis 700 Gew.Tl. Polysaccharid(e) und/oder quellfähige anorganische Tone bzw. Derivate davon (A) und 1 Gew. Tl bis 150 Gew. Tl. für Wasser hochsaugaktives synthetisches Polymer (B).

Bevorzugt sind 15 Gew. Tl. bis 200 Gew.Tl., ganz bevorzugt 30 Gew. Tl. bis 150 Gew. Tl. Polysaccharide und/oder Bentonite. pro 100 Gew. Tl. Elastomerkomponente.

Bevorzugt sind 5 Gew. Tl bis 100 Gew. Tl., ganz bevorzugt 10 Gew. Tl bis 50 Gew. Tl. an für Wasser hochsaugaktivem synthetischem Polymer (B) pro 100 Gew. Tl. Elastomerkomponente.

Wie den Ausführungsbeispielen zu entnehmen ist, können die Anteile an Polysaccharid und Bentonit variiert werden oder auch nur eines von beiden eingesetzt werden; nie jedoch kann der Superabsorber weggelassen werden, da ansonsten die für Abdichtmaßnahmen im Bau geforderten Quellraten in Wasser nicht erreicht werden.

Das Quellvermögen der an der Luft ausgehärteten elastomeren Dichtungsmaterialien kann durch Variation der für die Quellung verantwortlichen obigen Parameter eingestellt werden, nämlich durch den Anteil an ausgewählten Polysaccharid(en) und/oder quellfähigen Tonen sowie dem Anteil an synthetischen Polymeren.

Beispiele für die Einstellung des Quellvermögens sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Silikonöl <sup>a)</sup> in Gew. Tl.	Superabsorber <sup>b)</sup> in Gew. Tl.	Stärke <sup>c)</sup> in Gew. Tl.	Tixoton <sup>d)</sup> in Gew. Tl.	Quellgrad in Vol. %
100	20	20	20	> 25
100	9	-	55	> 40
100	20	60	-	> 80
100	25	75	-	> 120
100	25	-	75	> 140
100	25	25	75	> 200

Quellgrad: Werte nach 10 Tagen Lagerung in Wasser pH 7 und 10° dt. Härte bei 20°C.

Prüfkörper 5 — 10 ccm.

a) Silikonöl E-18, Bayer AG, Leverkusen

b) bei 150°C 6 h vorgetrockneter Superabsorber Cabloc C96, Hüls AG, Krefeld

c) bei 150°C 6 h vorgetrocknete Kartoffelstärke Superior, wasserarm, Südstärke GmbH, Schrobenhausen

d) bei 200°C 6 h vorgetrocknetes Tixoton (aktivierter Natriumbentonit), Süd-Chemie AG, München

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen, einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden pastösen Dichtungsmasse am Bau kann diese entgegen vorgeformten festen Dichtungen genau den geometrischen Anforderungen gemäß aufgebracht werden. Es bildet sich nach 20 Minuten eine feste Haut und das Material härtet vollständig innerhalb von 2 Tagen aus.

Bei Verwendung des ausgehärteten, elastomeren, mit Wasser quellbaren Dichtungsmaterials in an sich bekannten Abdichtsystemen paßt sich das Dichtungsmaterial der eingebrachten Grundform, besonders den Fugenformen, aufgrund des hohen Quellvermögens bei Wasserkontakt sehr schnell an. Der Durchtritt von Wasser wird dadurch sicher, meist schon in einem früheren Stadium des Schadens, verhindert. Ferner garantiert ein genügend hoher Quelldruck eine sichere Abdichtung gegen drückendes Wasser. Wird das Dichtungsmaterial in Fugen verwendet, z. B. bei Arbeitsfugen oder Anschlußfugen oder als Sanierungsmaterial für Dehnfugen, paßt sich dieses Volumenänderungen, beispielsweise des Baukörpers, durch Quellung bei Wasserkontakt an. Entstehende Setzrisse im Bereich der Fuge heilen durch schnelle, starke und kontrollierte Quellung selbständig.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen weisen gegenüber zweikomponentigen Materialien erhebliche Vorteile in der Verarbeitbarkeit und Anwendung auf, da arbeits- und zeitintensive Vormischzeiten erspart bleiben. Die Lagerstabilität ist mit 1 Jahr gegeben und gegenüber den in der Literatur beschriebenen Materialien (0,5 Jahre) noch verbessert. Ferner werden aus den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen in ihrer ausgehärteten Form fast keine Stoffe mehr mit Wasser herauseluiert: die herauseluierten Bestandteile liegen unterhalb 5 %. Die Festigkeit ist in der ausgehärteten Form sehr gut mit Werten von über 3 MPa bei 100 % Dehnung. Ferner wird durch die pastöse Verarbeitung und besonders bei den Pasten auf Siliconbasis bei porösen Betonteilen eine oft erwünschte, sehr gute Klebwirkung erzielt. Von weiterem Vorteil ist die Einstellung der Quellrate durch den Anteil an Quellmitteln. Hierdurch lassen sich die Eigenschaften an die Erfordernisse am Bau anpassen. Die Wasserquellung kann sehr hoch eingestellt werden bis zu mehr als 400 Vol.%. Die Wasserquellung bleibt auch nach Trocknung reversibel, der sich aufbauende Quelldruck garantiert eine sichere Abdichtung gegen drückendes Wasser.

Besonders vorteilhaft ist es, die teilchenförmigen wasseraufnehmenden Materialien vorzutrocknen und vor allem gegenüber üblichen Siliconpasten-Formulierungen, bei denen

die Menge an Vernetzer üblicherweise unter 10 Gew. Tl., bezogen auf das eingesetzte Siliconöl, liegt, die Mindestmenge an Vernetzer deutlich auf z. B. 37,5 Gew. Tl., bezogen auf auf 100 Gew. Tl. des eingesetzten Siliconöls, zu erhöhen, was eine hervorragende Lagerstabilität von mehr als einem Jahr garantiert. Die luftdicht in Kartuschen verpackten Pasten haben auch nach einem vollen Jahr Lagerung immer noch eine pastöse Konsistenz und können dann noch als verformbare Masse verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse ist ferner aus im Handel erhältlichen Komponenten durch einfaches Mischen herstellbar, was Kostenvorteile und Liefersicherheit bringt.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

##### a) Vortrocknung der teilchenförmigen, wasseraufnehmenden Materialien

Der Superabsorber Cabloc C96 (Hüls AG, Krefeld) und eine vorgetrocknete Kartoffelstärke Superior, wasserarm (Südstärke GmbH, Schrobenhausen) werden bei 150°C sechs Stunden im Umlufttrockenschrank, Tixoton sechs Stunden lang bei 200°C im Umlufttrockenschrank jeweils bis zur Massenkonzanz vorgetrocknet.

##### b) Mischungsherstellung

40 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 10 g nach a) vorgetrocknetem Superabsorber (Cabloc C 96, Hüls AG) und 30 g nach a) vorgetrocknetem Tixoton (aktivierter Natriumbentonit, Süd-Chemie AG, München) in einem Haushaltsknetzer (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann wird 15 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von mehr als 140 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H. auf. Nach Trocknung auf das Ausgangsgewicht blieb die Wasserquellbarkeit in vollem Umfang erhalten.

### Beispiel 2

40 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 10 g nach a) vorgetrocknetem Superabsorber (Cabloc C 96, Hüls AG) und 30 g nach a) vorgetrockneter Kartoffelstärke Superior, wasserarm (Südstärke GmbH, Schrobenhausen), in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann werden 15 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von mehr als 120 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H auf. Nach Trocknung auf das Ausgangsgewicht blieb die Wasserquellbarkeit in vollem Umfang erhalten. Die Festigkeit liegt bei 3 MPa bei 100 % Dehnung.

### Beispiel 3

40 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 10 g nach a) vorgetrocknetem Superabsorber (Cabloc C 96, Hüls AG), 30 g nach a) vorgetrocknetem Tixoton (aktivierter Natriumbentonit, Süd-Chemie AG, München) und 10 g nach a) vorgetrockneter Kartoffelstärke Superior, wasserarm (Südstärke GmbH, Schrobenhausen), in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann wird 7 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden 3 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von mehr als 200 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H auf. Nach Trocknung auf das Ausgangsgewicht blieb die Wasserquellbarkeit in vollem Umfang erhalten, auch nach drei Quell- und Trocknungszyklen.



Vergleichsbeispiel 1

Folgende Mengen an  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit folgenden Mengen an nach a) vorgetrocknetem Superabsorber (Cabloc C 96, Hüls AG) in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt: 85 g Siliconöl und 5 g Superabsorber; 80 g Siliconöl und 10 g Superabsorber; 75 g Siliconöl und 15 g Superabsorber. Dann wird zu jeder der Mischungen jeweils 5 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden jeweils 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die jeweilige pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Die Materialien wiesen zwar nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein mit dem Superabsorberanteil (5 Gew.%, 10 Gew.% und 15 Gew.%) steigendes Wasserquellvermögen (17 Vol.%, 20 Vol.% und 25 Vol.%) auf. Die maximale Quellung liegt jedoch nur bei 25 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H..

Somit bleibt festzuhalten, daß durch den alleinigen Zusatz von Superabsorber zu dem Siliconkautschuk keine für Abdichtmaßnahmen im Bausektor erforderlichen Wasserquellbarkeiten (>100 % in 10 Tagen) erreichbar sind. Ferner war das Dichtungsmassen nicht lagerstabil.

Vergleichsbeispiel 2

45 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 40 g nach a) vorgetrockneter Kartoffelstärke Superior, wasserarm (Südstärke GmbH, Schrobenhausen), in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann wird 10 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von nicht mehr als 20 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H auf.

Somit bleibt festzuhalten, daß durch den alleinigen Zusatz von Stärke zu dem Siliconkautschuk keine für Abdichtmaßnahmen im Bausektor erforderlichen Wasserquellbarkeiten (>100 % in 10 Tagen) erreichbar sind, während Kombinationen verschiedener Quellmittel wie 30 Gew. Tl. Stärke mit 10 Gew. Tl. Superabsorber zu ausreichend hohen Wasserquellraten führen (s. Bsp 2).

### Vergleichsbeispiel 3

60 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 30 g nach a) vorgetrocknetem Tixoton (aktivierter Natriumbentonit, Süd-Chemie AG, München) in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann werden 5 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt. Anschließend werden 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von nicht mehr als 40 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H auf.

Somit bleibt festzuhalten, daß durch den alleinigen Zusatz von wasserquellfähigen Bentoniten (Tixoton) zu dem Siliconkautschuk keine für Abdichtmaßnahmen im Bausektor erforderlichen Wasserquellbarkeiten (>100 % in 10 Tagen) erreichbar sind, während Kombinationen verschiedener Quellmittel wie 30 Gew. Tl. Thixoton mit 10 Gew. Tl. Superabsorber zu ausreichend hohen Wasserquellraten von > 100 Vol.% führten. Ferner war das Material nicht lagerstabil.

### Vergleichsbeispiel 4

50 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan, (Siliconöl E-18, Bayer AG, Leverkusen) werden vorgelegt und mit 10 g nach a) vorgetrocknetem Superabsorber (Cabloc C 96, Hüls AG) und 30 g nach a) vorgetrockneter Kartoffelstärke Superior, wasserarm (Südstärke GmbH, Schrobenhausen), in einem Haushaltsknetter (Bosch AG) 10 Minuten vermischt. Dann werden 5 g Silopren-Vernetzer 3448 (Bayer AG, Leverkusen) 10 Minuten zugegeben und vermischt.

Anschließend werden 5 g Aerosil 150 (Degussa AG, Frankfurt/Main) in zwei Portionen zugegeben und 10 Minuten lang eingerührt. Die pastöse Mischung wird dann schnell in eine Kartusche abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Das Material wies nach 2 Tagen Aushärtung an der Luft ein Wasserquellvermögen von mehr als 80 Vol.% nach 10 Tagen Lagerung in Wasser 10° dt. H auf. Allerdings war das Material wie auch diejenigen aus den Vergleichsbeispielen 1 und 3, die ebenfalls die geringsten Vernetzermengen enthielten, nicht lagerstabil und schon nach 1 Woche in der Kartusche ausgehärtet und damit nicht mehr verarbeitbar.

Somit bleibt festzuhalten, daß nur ab einem bestimmten Mindestvernetzeranteil wasserquellbare, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Siliconpasten mit einer Lagerstabilität von mindestens einem halben Jahr erhältlich sind.

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Wasserquellende, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Dichtungsmasse mit einer Matrix und einem darin eingelagerten teilchenförmigen, wasseraufnehmenden Material aus einer Kombination von (A) Polysaccharid(en), ausgewählt aus Cellulose, Stärke, Stärkederivaten, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Caragenaan, Pustulan, Callose, Laminarin, Guluronsäure, Pullulan, Lichenin oder Mischungen derselben, oder anorganischen wasserquellfähigen Tonen oder Mischungen der Polysaccharide mit den Tonen und (B) einem für Wasser hochsaugaktiven synthetischen Polymer, ausgewählt aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren und/oder hochsaugaktiver gepfropfte Stärke oder gepfropfter Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern hierfür besteht oder diese enthält.
2. Dichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die die Matrix bildenden Oligomeren und Polymeren ausgewählt sind aus Silikonölen, derivatisierten Silikonölen, modifizierten Silikonölen auf Basis von Polyethern mit Hydroxyl- oder Alkoxygruppenhaltigen Silan-Endgruppen, Polysiloxanen, deren Moleküle an den Kettenenden Diaminosilangruppen enthalten, Polyorganosiloxanen mit Hydroxylendgruppen, Polysulfiden und Polyurethanvorpolymeren.
3. Dichtungsmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Silikonölen, derivatisierten Silikonölen, modifizierten Silikonölen auf Basis von Polyethern mit Silan-Endgruppen und/oder Polyorganosiloxanen mit Hydroxylendgruppen als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere als Vernetzer verwendet werden die für einkomponentige feuchtigkeitshärtende Silikonpasten üblichen Vernetzer auf Triacetat- oder Trioximbasis, welche im Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von Essigsäure- bzw. Oximen zu einer Vulkanisation und damit Aushärtung der pastösen Dichtungsmassen führen.

4. Dichtungsmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Polysulfiden als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere als Vernetzer verwendet werden die für einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polysulfid-Dichtungsmassen üblichen Vernetzer auf Basis von Oxidationsmitteln, ausgewählt aus Calciumperoxid, Bleidioxid, Mangandioxid, Zinkperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Chinondioxim, anorganischen Chromaten und/oder basischen Aktivatoren, ausgewählt aus Bariumoxid.
5. Dichtungsmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Polyurethanvorpolymeren als Matrix bildende Oligomere und/oder Polymere als Vernetzer verwendet werden die für einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Dichtungsmassen üblichen Vernetzer auf Basis von tri- oder höherfunktionellen Isocyanaten, tri- oder höherfunktionellen Polyolen und/oder Vorpolymeren dieser Isocyanate oder Polyole.
6. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, und/oder Polymeren 1 bis 100 Gew. Tl. eines oder mehrerer Vernetzer enthält.
7. Dichtungsmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, und/oder Polymeren 10 bis 50 Gew. Tl. eines oder mehrerer Vernetzer enthält.
8. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere übliche Additive, ausgewählt aus Gleitmitteln, Weichmachern, Haftvermittlern, Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Hydrolyseschutzmitteln, Wärmestabilisatoren, Verzögerern, Katalysatoren, Trocknungsmitteln, Fungiziden, Farbstoffen, Füllstoffen, Treibmitteln und Vernetzungsbeschleunigern, enthält.
9. Dichtungsmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Polymeren und Vernetzern 1 – 100 Gew. Tl. aktive Füllstoffe, insbesondere hochdispergierte Silikate enthält.
10. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 100 mPa s bis 50 000 000 mPa s aufweist.

11. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Treibmittel enthält und nach Aufschäumen und Aushärten eine spezifische Dichte im Bereich von  $0,01 \text{ g/cm}^3$  bis  $1,5 \text{ g/cm}^3$  hat.

12. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Tagen aushärtet und daß dann die Elastomerkomponente vernetzt ist.

13. Dichtungsmasse nach Anspruch 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß das für Wasser hochsaugaktive synthetische Polymer eine mittlere Korngröße im Bereich von  $5 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $800 \text{ }\mu\text{m}$  aufweist.

14. Dichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf 100 Gew. Tl. der unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren und/oder Poylmeren und Vernetzern 5 Gew.Tl. bis 700 Gew.Tl. Polysaccharid(e) und/oder quellfähige anorganische Tone bzw. Derivate davon (A) und 1 Gew. Tl bis 150 Gew. Tl für Wasser hochsaugaktives synthetisches Polymer (B) enthält.

15. Dichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Aushärtung bei Einwirkung von Wasser für 3 – 7 Tage eine Volumenzunahme von 5 – 600 Vol.-%, vorzugsweise von 50 – 500 Vol.-% bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  aufweist

16. Verfahren zum Herstellen unter Einwirkung von Wasser quellender Dichtungsmaterialien aus einkomponentigen, feuchtigkeitshärtenden Dichtungsmassen in pastöser Konsistenz mit einer Matrix aus unter Feuchteeinfluß Elastomere bildenden Oligomeren, Poylmeren und Vernetzern und darin eingelagertem teilchenförmigem, wasseraufnehmendem Material nach einem der Ansprüche 1 – 15, durch Mischen der Bestandteile in einem gegen Luftfeuchte isolierten Mischer oder Knetter.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtungsmasse in pastöser Konsistenz nach dem Mischen zur Anwendung in eine Plastikkartusche luftdicht verpackt wird.

18. Verwendung der Dichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 – 15 und/oder nach dem Verfahren der Ansprüche 16 und 17 erhaltenen zur Abdichtung von Bauwerken im Hoch-, Tief- und Tunnelbau.





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05388

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198838 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1988-268301 XP002148346 &amp; JP 63 196630 A (TOSHIBA SILICONE KK), 15 August 1988 (1988-08-15) abstract</p>	1,2,6,7
A	<p>EP 0 179 937 A (SEITETSU KAGAKU CO LTD) 7 May 1986 (1986-05-07) the whole document</p>	1-18
Y	<p>H. BUCHHOLZ, MEISENHEIMER ET AL., ED.: "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" 1977, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM XP002148343 14 cited in the application page 260 -page 265</p>	1-18
Y	<p>H.F. MARK ET AL., ED.: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 1989, JOHN WILEY &amp; SONS, NEW YORK XP002148344 15 page 131 -page 145</p>	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2064160	A	05-03-1990	NONE		
US 4774284	A	27-09-1988	JP 1744444	C	25-03-1993
			JP 4034574	B	08-06-1992
			JP 61225249	A	07-10-1986
			AU 568241	B	17-12-1987
			AU 5559986	A	16-10-1986
			CA 1274681	A	02-10-1990
			DE 3610645	A	02-10-1986
JP 63196630	A	15-08-1988	JP 2078031	C	09-08-1996
			JP 7108942	B	22-11-1995
EP 0179937	A	07-05-1986	JP 1932145	C	26-05-1995
			JP 4012740	B	05-03-1992
			JP 60055041	A	29-03-1985
			AT 52269	T	15-05-1990
			DE 3482043	D	31-05-1990

Interpretation	Wahrscheinlichkeit
----------------	--------------------

PCT/EP 00/05388

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K3/10 C08L21/00 E04B1/66

**Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK**

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)**

IPK 7 C09K C08L E04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199015  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A26, AN 1990-112607  XP002148345  &amp; JP 02 064160 A (TOSHIBA SILICONE KK),  5. März 1990 (1990-03-05)  in der Anmeldung erwähnt  Zusammenfassung</p>	1,2,6,7
X	<p>US 4 774 284 A (IWASA TADANOBU)  27. September 1988 (1988-09-27)  Spalte 2, Zeile 55 -Spalte 3, Zeile 2;  Beispiel 1</p>	1,2,5-7
Y		3,4,8-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**\*A\*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

2. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

<sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

**Y\*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

**25. September 2000**

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

### Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. vales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05388

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198838  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A26, AN 1988-268301  XP002148346  &amp; JP 63 196630 A (TOSHIBA SILICONE KK),  15. August 1988 (1988-08-15)  Zusammenfassung</p>	1,2,6,7
A	<p>EP 0 179 937 A (SEITETSU KAGAKU CO LTD)  7. Mai 1986 (1986-05-07)  das ganze Dokument</p>	1-18
Y	<p>H. BUCHHOLZ MEISENHEIMER ET AL., ED.:  "Ullmanns Encyklopädie der technischen  Chemie"  1977, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM  XP002148343 14  in der Anmeldung erwähnt  Seite 260 -Seite 265</p>	1-18
Y	<p>H.F. MARK ET AL., ED.: "Encyclopedia of  Polymer Science and Engineering"  1989, JOHN WILEY &amp; SONS, NEW YORK  XP002148344 15  Seite 131 -Seite 145</p>	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2064160 A	05-03-1990	KEINE	
US 4774284 A	27-09-1988	JP 1744444 C	25-03-1993
		JP 4034574 B	08-06-1992
		JP 61225249 A	07-10-1986
		AU 568241 B	17-12-1987
		AU 5559986 A	16-10-1986
		CA 1274681 A	02-10-1990
		DE 3610645 A	02-10-1986
JP 63196630 A	15-08-1988	JP 2078031 C	09-08-1996
		JP 7108942 B	22-11-1995
EP 0179937 A	07-05-1986	JP 1932145 C	26-05-1995
		JP 4012740 B	05-03-1992
		JP 60055041 A	29-03-1985
		AT 52269 T	15-05-1990
		DE 3482043 D	31-05-1990